

УДК 547.792/544.47

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

## С(2)Н-АЛКИЛИРОВАНИЕ (БЕНЗ)ОКСАЗОЛОВ ТРЕТИЧНЫМИ АЛКИЛХЛОРИДАМИ И БРОМИДАМИ В УСЛОВИЯХ ФОТОИНДУЦИРУЕМОГО ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗА

© 2023 г. И. В. Лаврентьев<sup>1</sup>, А. В. Астахов<sup>1</sup>, К. Е. Шепеленко<sup>1</sup>, В. М. Чернышев<sup>1,\*</sup>

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 05.12.2022 г.

Поступило 06.12.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принято к публикации 28.04.2023 г.

Предложен метод селективного С(2)Н-алкилирования (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и алкилбромидами в условиях индуцируемого видимым светом (460 нм) катализа системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/[Bu<sub>4</sub>N]I в *N,N*-диметилацетамиде. Тетраалкиламмониевая соль оказывает существенный промотирующий эффект на реакцию, который, по-видимому, основан на стабилизации наноразмерных форм палладия в каталитической системе.

**Ключевые слова:** фотоиндуцируемый металлокомплексный катализ, палладий, СН-алкилирование, (бенз)оксазолы, третичные алкилхлориды

**DOI:** 10.31857/S2686953522600866, **EDN:** BFFNDY

### ВВЕДЕНИЕ

2-Алкилпроизводные оксазолов, бензоксазолов и родственных гетероциклов проявляют различные виды биологической активности и широко востребованы в медицинской химии [1–3]. Одним из наиболее эффективных путей синтеза алкилпроизводных считается СН-алкилирование легкодоступных базовых гетероциклов [4]. Однако широко применяемый метод алкилирования по Фриделю–Крафтсу непригоден для электронодефицитных субстратов, к которым относятся (бенз)оксазолы [5]. Для СН-алкилирования электронодефицитных гетероциклов обычно применяется металлокомплексный катализ [4, 6–8]. Например, предложены методы СН-алкилирования (бенз)оксазолов алкенами при катализе комплексами родия, рутения, иридия, кобальта, никеля и др. металлов, позволяющие, в зависимости от условий, вводить первичную или вторичную алкильную группу [5, 9, 10]. Алкилгалогениды представляются более универсальными алкилирующими реагентами, чем алкены [6]. Однако применение алкилгалогенидов в условиях метал-

локомплексного катализа обычно осложняется пониженной способностью связи  $Csp^3$ -галоген к окислительному присоединению и склонностью образующихся металл-алкильных интермедиатов к побочным процессам β-гидридного элиминирования [6, 12, 13]. Тем не менее описаны методы СН-алкилирования (бенз)оксазолов алкилгалогенидами, преимущественно первичными и вторичными, при катализе соединениями палладия [14–16], никеля [17–20] и меди [21–23]. Важным шагом на пути к решению проблемы активации третичных алкилгалогенидов стал фотоиндуцируемый металлокомплексный катализ (ФМК), при котором энергия света поглощается непосредственно металлокомплексом, катализирующим образование целевого продукта [24–27]. Как правило, в условиях ФМК алкилгалогениды активируются фотовозбужденным металлокомплексом с гомолитическим разрывом связи углерод-галоген и образованием гибридных металл-радикальных комплексов, не склонных к β-гидридному элиминированию [28]. ФМК позволяет селективно активировать даже третичные алкилгалогениды [25–28]. Например, каталитические системы на основе некоторых фосфиновых комплексов палладия позволяют проводить С(2)Н-алкилирование различных гетероциклов, в том числе (бенз)оксазолов, третичными алкилбромидами при активации синим светом [29, 30]. Тре-

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

\*E-mail: chern13.@yandex.ru

тичные алкилхлориды являются более стабильными и, зачастую, доступными реагентами, чем алкилбромиды. Однако пониженная реакционная способность алкилхлоридов к гомолизу с образованием металл-радикальных комплексов представляет значительную проблему при их использовании в качестве реагентов в условиях ФМК [27, 28], а применимость третичных алкилхлоридов для CН-алкилирования гетероциклов в условиях ФМК оставалась неисследованной. Недавно было показано, что каталитические системы на основе комплексов палладия с трифенилфосфином могут использоваться для CН-алкилирования алкенов третичными алкилхлоридами в условиях ФМК [31, 32]. Это побудило нас исследовать возможность применения каталитических систем на основе комплексов палладия для фотоиндуцируемого CН-алкилирования производных оксазола третичными алкилхлоридами.

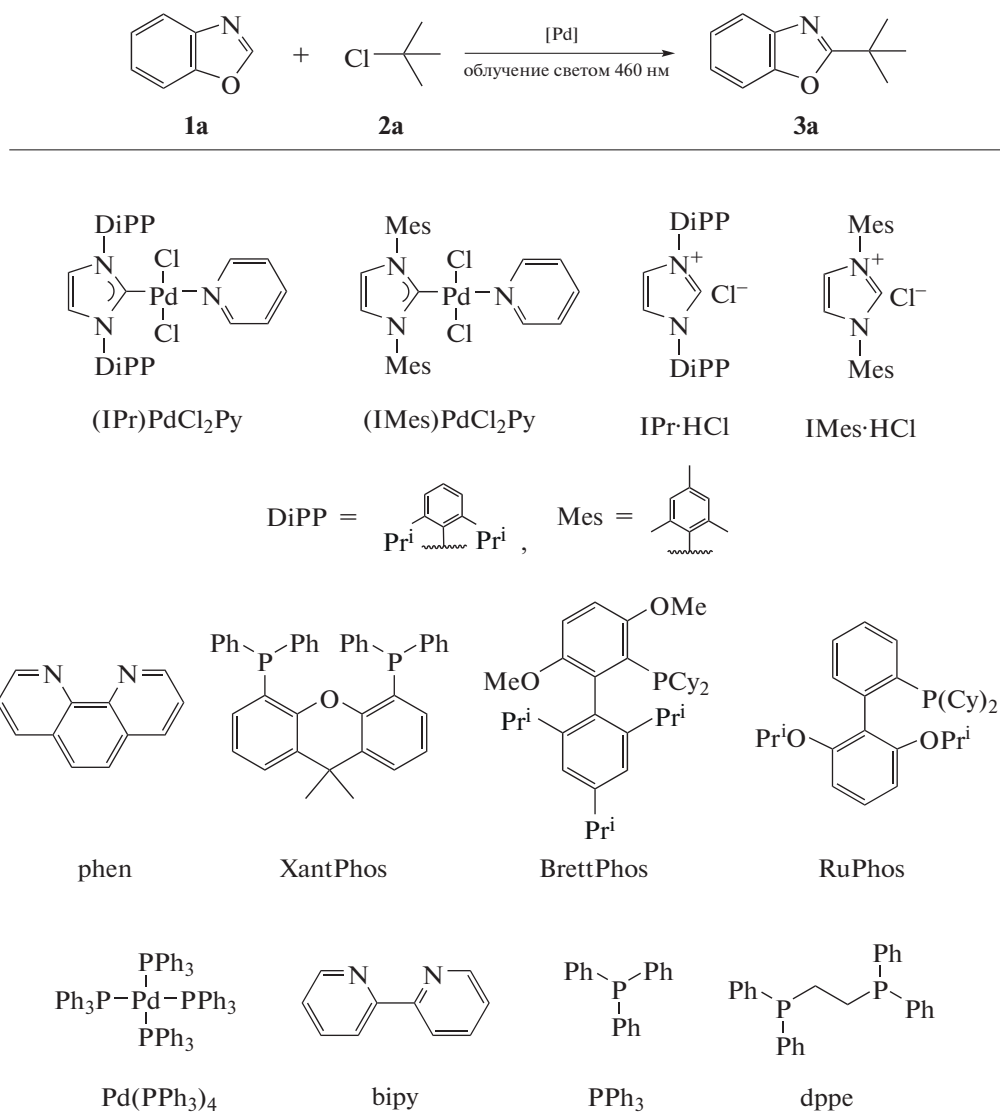
В настоящей работе предложена новая каталитическая система на основе трифенилфосфиновых комплексов палладия и тетрабутиламмониевых солей для селективного C(2)H-алкилирования (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и алкилбромидами при активации видимым светом (460 нм).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние различных лигандов, растворителя и других условий на Pd-катализируемое CН-алкилирование при активации синим светом (460 нм) исследовано на примере алкилирования бензоксазола **1a** трет-бутилхлоридом **2a** (схема 1, табл. 1). Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами оказались каталитически неактивны во всех исследованных растворителях – N,N-димилацетамиде (ДМА, табл. 1, опыты 1 и 2), N,N-диметилформамиде (ДМФА), 1,4-диоксане, тетрагидрофуране (ТГФ), ацетонитриле и толуоле. Методом <sup>1</sup>H ЯМР не удалось обнаружить даже следы соединения **3a** при попытках проведения реакции в присутствии различных оснований (Et<sub>3</sub>N, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, Bu<sup>t</sup>OLi, Bu<sup>t</sup>OK), наблюдалось лишь разложение алкилхлорида **2a**. Системы на основе хлорида палладия в присутствии N-донорных лигандов (опыты 3, 4) или объемных фосфиновых лигандов в ДМА (опыты 5–7) также оказались неактивны, однако в присутствии PPh<sub>3</sub> образуется целевой продукт **3a** с выходом 57% (опыт 8). Еще более высокий выход соединения **3a** (75%) наблюдался при использовании в качестве катализатора комплекса Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (опыт 9). Следует отметить, что именно этот катализатор проявлял наиболее высокую активность в реакции алкилирования алкенов третичными алкилхлоридами в ДМА [31]. Попытки повысить выход **3a** путем варьирования раство-

рителя не привели к желаемому результату. После облучения реакционных смесей в течение 24 ч в ДМФА, диоксане, ТГФ или толуоле фиксировались лишь следы продукта **3a**, тогда как в ацетонитриле выход целевого продукта составил всего 11%. Варьирование основания также не привело к увеличению выхода. В присутствии Et<sub>3</sub>N, N,N-диизопропилэтиламина, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, Bu<sup>t</sup>OLi, Bu<sup>t</sup>OK обнаружены лишь следы **3a**. В присутствии CH<sub>3</sub>COOK выход составил всего 4%, в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выход достигал 37 и 75% соответственно. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили в ДМА в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Установлено, что продукт **3a** не образуется при проведении синтеза в темноте, либо при отсутствии соединений палладия в реакционных смесях. Это однозначно подтверждает реализацию фотоиндуцируемого палладиевого катализа CН-алкилирования.

Следует отметить, что во многих опытах, в том числе в опытах 8 и 9 (табл. 1), наблюдалось постепенное образование палладиевой черни, что свидетельствует о распаде молекулярных фосфиновых комплексов палладия, и, вероятно, деактивации каталитической системы [33–35]. С целью поиска путей стабилизации каталитической системы исследовано влияние различных добавок, которые могли бы замедлить образование и агрегацию наночастиц палладия [35]. Добавки предшественников N-гетероциклических карбенов IPr·HCl и IMes·HCl (схема 1; табл. 1, опыты 10, 11), а также фосфиновых лигандов (табл. 1, опыты 12–14) не приводили к существенным изменениям выхода целевого продукта. Однако в присутствии добавок фосфинов (опыты 12–15) почти полностью прекращалось образование палладиевой черни, хотя выход целевого продукта существенно не менялся, либо немного снижался при увеличении количества фосфинов, например, до 20 мол. % (ср. опыты 9, 14 и 15). Повидимому, введение дополнительных количеств фосфина стабилизирует комплексы Pd(0), сдвигающая равновесие диссоциации связи Pd–P и замедляя кластеризацию и формирование наночастиц палладия [35, 36]. Однако при слишком высоких нагрузках фосфинов, вероятно, замедляется образование каталитических интермедиатов из-за подавления диссоциации Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с образованием активных координационно ненасыщенных комплексов [28]. Стабилизация каталитической системы может позволить увеличить число оборотов катализатора, при условии, что стабилизатор не будет оказывать ингибирующего влияния. Четвертичные аммониевые соли, например галогениды тетрабутиламмония, часто используются в качестве стабилизаторов наночастиц металлов [37]. Во многих Pd-катализируемых реакциях добавки тетраалкиламмониевых



**Схема 1.** Реакция между **1a** и **2a** и структуры комплексов палладия и (про)лигандов, которые исследовались при оптимизации каталитической системы (см. табл. 1).

солей оказывают промотирующий эффект [35, 38, 39]. Однако влияние тетраалкиламмониевых солей на каталитические системы в условиях фотоактивируемого палладиевого катализа оставалось малоизученным [40]. Поэтому было исследовано влияние добавок бромида тетрабутиламмония ( $[Bu_4N]Br$ ) и иодида тетрабутиламмония ( $[Bu_4N]I$ ) на реакцию между **1a** и **2a** при катализе  $Pd(PPh_3)_4$  (табл. 1, опыты 16–18).

Добавление  $[Bu_4N]Br$  или  $[Bu_4N]I$  приводило к повышению выхода целевого продукта **3a** до 79% (табл. 1, опыт 16) и 83% (опыт 17) соответственно. При этом даже по окончании синтеза не наблюдалось почернение реакционных смесей, характерное для реакции в отсутствие избытка фосфи-

новых лигандов и четвертичных аммониевых солей (опыты 8 и 9).

Добавление, помимо четвертичных аммониевых солей, небольших количеств  $PPh_3$  приводило к дополнительному повышению выхода целевого продукта **3a**. В результате оптимизации соотношения добавок тетрабутиламмониевой соли и фосфина удалось повысить выход соединения **3a** до 97% (табл. 1, опыт 18). Попытки снизить загрузку  $Pd(PPh_3)_4$  до 3 мол. % приводили к снижению выхода продукта алкилирования до 57%, тогда как при увеличении загрузки  $Pd(PPh_3)_4$  до 7–10 мол. % повышение выхода **3a** не наблюдалось.

Условия опыта 18 были приняты в качестве оптимальных. В этих условиях алкилированием бензоксазолов **1a–c**, нафто[1,2-*d*]оксазола (**1d**),

Таблица 1. Оптимизация условий синтеза **3a**<sup>a</sup>

Опыт	[Pd]	(Про)лиганд <sup>b</sup> (мол. %)	Добавка <sup>b</sup> (мол. %)	Выход <b>3a</b> <sup>e</sup> , %
1	(IPr)PdCl <sub>2</sub> Py	нет	нет	0
2	(IMes)PdCl <sub>2</sub> Py	нет	нет	0
3	PdCl <sub>2</sub>	bipy (10)	нет	0
4	PdCl <sub>2</sub>	phen (10)	нет	0
5	PdCl <sub>2</sub>	XantPhos (10)	нет	0
6	PdCl <sub>2</sub>	BrettPhos (10)	нет	0
7	PdCl <sub>2</sub>	RuPhos (10)	нет	0
8	PdCl <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> (20)	нет	57
9	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	нет	нет	75, 0 <sup>c</sup>
10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	IPr·HCl (10)	нет	73
11	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	IMes·HCl (10)	нет	74
12	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	XantPhos (6)	нет	73
13	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	dppe (6)	нет	72
14	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub> (6)	нет	75
15	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub> (20)	нет	68
16	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	нет	[Bu <sub>4</sub> N]Br (30)	79
17	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	нет	[Bu <sub>4</sub> N]I (30)	83
18	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub> (15)	[Bu <sub>4</sub> N]I (5)	97, 0 <sup>c</sup>
19	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub> (15)	NaI (5)	45
20	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub> (15)	KI (5)	45

<sup>a</sup> Реагенты и условия: **1a** (0.25 ммоль), **2a** (0.5 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.5 ммоль), [Pd] (5 мол. % по отношению к **1a**), лиганд (при необходимости) и стабилизирующая добавка (при необходимости), ДМА (1 мл), 35°C, 24 ч, облучение светом 460 нм (два светодиодных источника по 50 Вт). <sup>b</sup> По отношению к **1a**. <sup>c</sup> Выход определен на основании данных <sup>1</sup>H ЯМР, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. <sup>d</sup> Продукт **3a** не образуется при проведении реакции в темноте либо при отсутствии Pd в реакционных смесях.

нафто[2,1-*d*]оксазола (**1e**), а также 4,5-дифенилоксазола (**1f**) третичными алкилхлоридами **2a–e** и алкилбромиды **2b,f** получены 2-алкилпроизводные аннелированных оксазолов **3a–q** с выходами 70–94% и 2-алкил-4,5-дифенилоксазолы **3r–t** с выходами 49–56% (схема 2).

Замена атома галогена в третичном алкилгалогениде (хлорид или бромид) существенно не сказывалась на выходе продуктов алкилирования. При использовании *трет*-бутилодида выход продукта **3a**, по данным анализа реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, снижался до 85%. По-видимому, это связано с меньшей стабильностью *трет*-бутилодида и склонностью к побочным реакциям. Попытки применения первичных алкилгалогенидов, а также вторичных алкилхлоридов и алкилиодидов для алкилирования субстратов **1a–f** оказались безуспешны – выходы целевых продуктов, детектируемые с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) или <sup>1</sup>H ЯМР, не превышали 1–5%, а в реакциях с вторичными алкилбромиды выходы продуктов

алкилирования не превышали 50%. Следует отметить, что менее электронодефицитные бензотиазол, 1-метилбензимидазол или 1-бензилимидазол в реакцию не вступали. Таким образом, CН-алкилирование в условиях опыта 18 (табл. 1) очень чувствительно к структуре как алкилгалогенида, так и гетероциклического субстрата.

Хотя механизм реакции требует отдельного исследования, логично предположить, что он аналогичен другим реакциям CН-алкилирования алкилгалогенидами в условиях ФМК [29, 31, 41]. При поглощении кванта света исходный комплекс [PdL<sub>4</sub>] диссоциирует с образованием фото-возбужденного комплекса **I** (схема 3). Комплекс **I** подвергается одноэлектронному окислению алкилгалогенидом AlkX с образованием гибридного палладий-радикального комплекса **II**. Образование интермедиатов **II** считается высоковероятным процессом в большинстве Pd/фосфин-катализируемых реакций с участием алкилгалогенидов в условиях ФМК [24–26, 28, 31, 42, 43]. Комплекс **II** атакует молекулу бензоксазола с

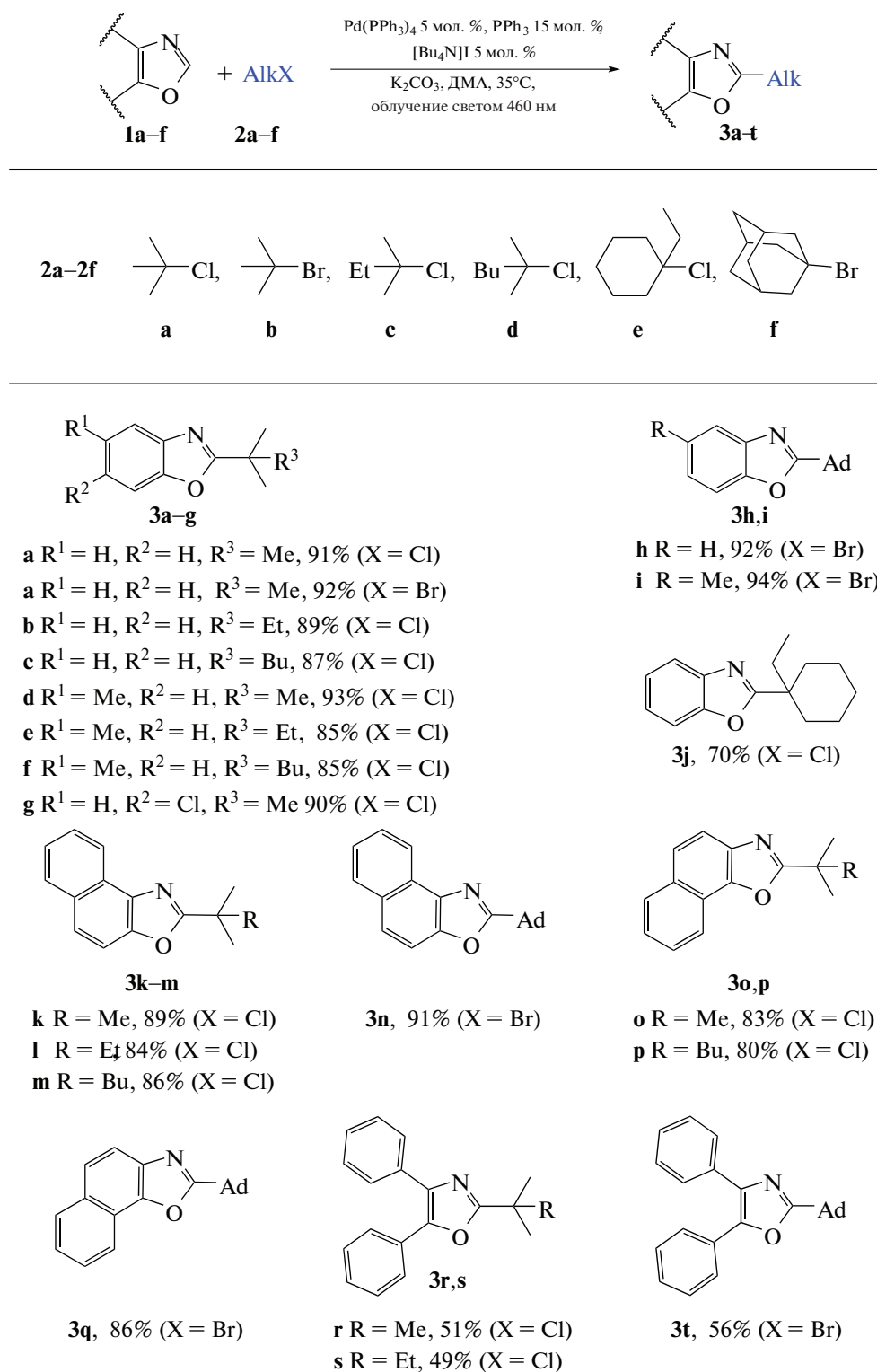
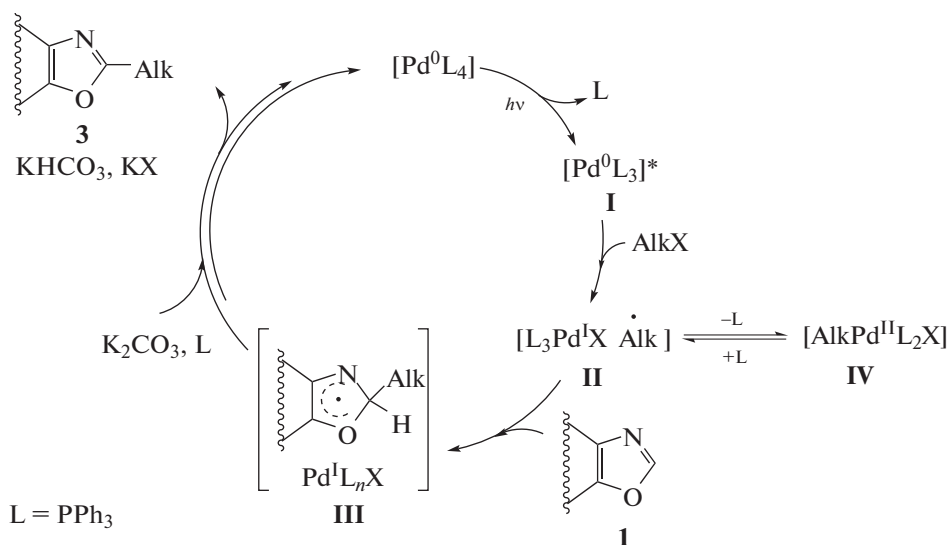


Схема 2. Синтез соединений 3a–t.

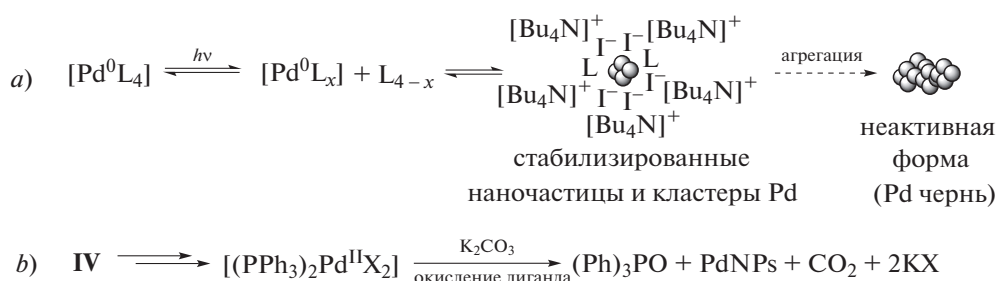
присоединением Alk-радикала к оксазольному циклу и образованием гибридного палладий-радикального комплекса III. Комплекс III затем превращается в продукт 3 либо в одну стадию —

путем переноса электрона от гетероциклического радикала к Pd(I) с синхронным депротонированием при содействии основания (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), либо в последовательном процессе, заключающемся в

Предполагаемый механизм реакции:



Вероятные пути деактивации каталитической системы:



PdNPs – наночастицы палладия

Схема 3. Предполагаемый механизм реакции и вероятные пути деактивации каталитической системы.

образовании неароматического гетероциклического катиона, который затем ароматизируется путем депротонирования [15, 29]. Нельзя также исключать альтернативные пути, включающие палладирование связи С–Н субстрата и образование комплексов Pd<sup>II</sup>(гетероарен)(Alk)L<sub>2</sub>, претерпевающих восстановительное элиминирование целевого продукта, по аналогии с механизмом, предполагаемым в реакциях медь-катализируемого алкилирования (бенз)оксазолов [41].

Деактивация каталитической системы, по-видимому, происходит вследствие постепенной агрегации наноразмерных форм палладия, которые находятся в динамическом равновесии с молекулярными комплексами Pd(PPh)<sub>n</sub> (схема 3, путь a) [35]. Этому процессу может способствовать постепенное снижение концентрации трифенилфосфина вследствие его окисления до трифенилфосфиноксида в побочной реакции комплексов Pd(II) с карбонатом калия (схема 3, путь b)

[35, 44–47]. Следует отметить, что трифенилфосфиноксид обнаруживается в реакционных смесях с помощью ГХ-МС, причем его концентрация возрастает с увеличением продолжительности синтеза. Повышение выходов продуктов алкилирования в присутствии добавок трифенилфосфина отчасти может быть связано с компенсацией потерь этого лиганда в результате окисления.

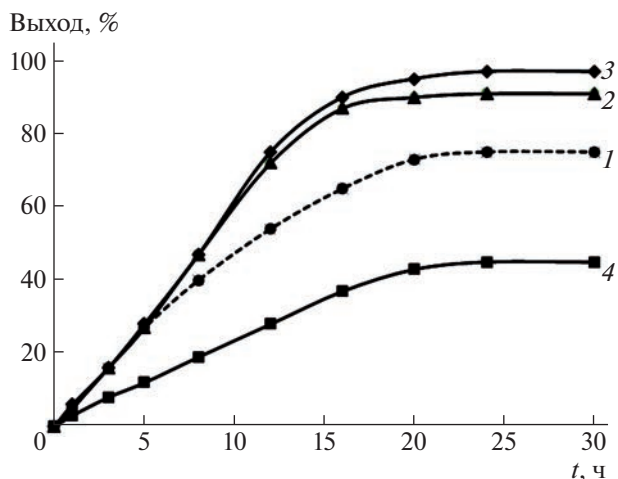
Природа влияния тетрабутиламмониевых солей [Bu<sub>4</sub>N]Br и [Bu<sub>4</sub>N]I заслуживает дополнительного обсуждения. Добавки этих солей не только существенно повышают выход продукта **3a** (табл. 1), но и заметно ускоряют реакцию алкилирования по сравнению с каталитической системой, не содержащей соль [Bu<sub>4</sub>N]X (рис. 1, ср. кривые 1, 2 и 3). Можно предположить, что одной из причин ускорения реакции является катализирующее влияние бромид- или иодид-аниона. Эти анионы, вводимые в составе тетрабутиламмониевой соли, могут приводить к обратимому образо-

ванию более активных *трет*-бутилбромида или *трет*-бутилодида. Однако введение в реакционную смесь иодида калия или натрия (5 мол. %) взамен  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  и  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$  приводило к существенному снижению выхода **3a** (табл. 1, опыты 19 и 20) и замедлению реакции (рис. 1, кривая 4). Причины замедления реакции при добавлении KI или NaI не вполне понятны. Возможно, эти соли способствуют обратимому образованию довольно устойчивых комплексов  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$ , которые слишком медленно восстанавливаются до каталитически активной формы  $\text{Pd}^0\text{L}_x$  [40]. Таким образом, основную роль в промотирующем влиянии добавок  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  и  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$  играет тетрабутиламмониевый катион. По-видимому, тетрабутиламмониевые соли приводят к стабилизации каталитической системы, предотвращая агрегацию наноразмерных форм палладия (схема 3, путь *a*) и обеспечивая высокую концентрацию активных молекулярных комплексов, находящихся в динамическом равновесии с наноразмерными формами палладия [35].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance Neo (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.16 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры высокого разрешения получены на спектрометре Bruker maXis Q-TOF с ионизацией методом электрораспыления. Температуры плавления веществ определены в запаянных капиллярах на приборе ПТП. Для препаративной колоночной хроматографии использовали Silica gel 60 (Merck). Растворители предварительно перегоняли, тщательно обезвоживали стандартными методами и дегазировали продувкой аргоном. Все исходные вещества являются коммерчески доступными.

**Общая методика синтеза соединений 3a–t.** Реакцию проводили в атмосфере аргона при термостатировании реакционных смесей при 35°C. Смесь соединения **1** (0.25 ммоль), алкилгалогенида **2** (0.5 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (64 мг, 0.5 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (14.4 мг, 0.0125 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (9.8 мг, 0.038 ммоль) и  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$  (4.6 мг, 0.0125 ммоль) в *N,N*-диметилацетамиде (1 мл) перемешивали с помощью магнитной мешалки в закрытой стеклянной пробирке объемом 4 мл в течение 24 ч при облучении светом с длиной волны 460 нм от двух светодиодных источников, каждый мощностью 50 Вт. Затем к реакционной массе прибавляли насыщенный водный раствор NaCl (15 мл) и полученную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 10 мл). Экстракт промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия (3 × 10 мл), высушивали над безводным  $\text{MgSO}_4$ , растворитель



**Рис. 1.** Влияние добавок на выход соединения **3a** в реакции алкилирования бензоксазола (**1a**) *трет*-бутилхлоридом (**2a**): 1 – без добавки; 2 –  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  (5%); 3 –  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$  (5%); 4 – KI (5%). Реагенты и условия: **1a** (0.25 ммоль), **2a** (0.5 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.5 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.0125 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (0.038 ммоль), добавка (0.0125 ммоль), ДМА (1 мл), 35°C, облучение синим светом (460 нм, 2 × 50 Вт).

отгоняли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь гексан/этилацетат (10 : 1).

**2-(трет-Бутил)бензо[d]оксазол 3a.** Выделено 40 мг (выход 91%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.40 (с, 9H,  $3\text{CH}_3$ ), 7.20–7.25 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.62–7.65 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.6, 34.3, 110.4, 119.8, 124.1, 124.5, 141.4, 151.0, 173.6. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [48].

**2-(трет-Пентил)бензо[d]оксазол 3b.** Выделено 42 мг (выход 89%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.78 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.5 Гц), 1.41 (с, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 1.79 (к, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.21–7.24 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.63–7.66 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 9.7, 26.4, 35.0, 38.5, 110.9, 120.2, 124.5, 124.9, 141.8, 151.4, 173.4. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [48].

**2-(2-Метилгексан-2-ил)бензо[d]оксазол 3c.** Выделено 47 мг (выход 87%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.78 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.10–1.20 (м, 4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.41 (м, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 1.72 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.19–7.26 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.63–7.66 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1, 23.2, 26.5, 27.1, 37.7, 41.8, 110.5, 119.8, 124.1, 124.5, 141.2, 150.9, 173.2. ESI-MS ( $m/z$ ): 218.1544  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}^+$ : 218.1539.

**2-(трет-Бутил)-5-метилбензо[d]оксазол 3d.** Выделено 44 мг (выход 93%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.40 (с, 9H, 3  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.99–7.02 (м, 1H, Ar), 7.26 (д, 1H, Ar), 7.39–7.40 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.6, 28.6, 34.3, 109.8, 119.8, 125.5, 133.8, 141.6, 149.2, 173.7. ESI-MS ( $m/z$ ): 190.1229 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}^+$ : 190.1226.

**2-(трет-Пентил)-5-метилбензо[d]оксазол 3e.** Выделено 43 мг (выход 85%), светло-желтый маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.83 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.5 Гц), 1.45 (с, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.83 (к, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.5 Гц), 2.45 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.07–7.11 (м, 1H, Ar), 7.35 (д, 1H, Ar,  $J$  8.3 Гц), 7.47–7.49 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 9.3, 21.6, 26.0, 34.6, 38.1, 109.8, 119.7, 125.5, 133.9, 141.4, 149.1, 173.1. ESI-MS ( $m/z$ ): 204.1386 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}^+$ : 204.1383.

**2-(2-Метилгексан-2-ил)-5-метилбензо[d]оксазол 3f.** Выделено 49 мг (выход 85%), светло-желтый маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.84 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.16–1.28 (м, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (с, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.74–1.80 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.07–7.10 (м, 1H, Ar), 7.35 (д, 1H, Ar,  $J$  8.3 Гц), 7.40–7.42 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1, 21.6, 23.2, 26.5, 27.1, 37.7, 41.8, 109.8, 119.8, 125.4, 133.8, 141.6, 149.1, 173.2. ESI-MS ( $m/z$ ): 232.1698 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}^+$ : 232.1696.

**2-(трет-Бутил)-6-хлорбензо[d]оксазол 3g.** Выделено 47 мг (выход 90%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.41 (с, 9H, 3  $\text{CH}_3$ ), 7.18 (дд, 1H, Ar,  $J$  8.6, 2.1 Гц), 7.32 (дд, 1H, Ar,  $J$  8.6, 0.5 Гц), 7.58 (дд, 1H, Ar,  $J$  2.1, 0.5 Гц).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.5, 34.4, 111.1, 119.9, 124.8, 129.5, 142.6, 149.5, 175.1. Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе [49].

**2-(Адамантан-1-ил)бензо[d]оксазол 3h.** Выделено 58 мг (выход 92%), бесцветные кристаллы,  $T_{\text{пл.}} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.77 (т, 6H, 3  $\text{CH}_2$ ,  $J$  3.0 Гц), 2.07–2.11 (м, 9H, 3  $\text{CH} + 3\text{CH}_2$ ), 7.21–7.26 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.1, 36.2, 36.6, 40.4, 110.5, 119.8, 124.0, 124.4, 141.4, 150.6, 173.1. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [48].

**2-(Адамантан-1-ил)-5-метилбензо[d]оксазол 3i.** Выделено 63 мг (выход 94%), бесцветные кристаллы,  $T_{\text{пл.}} = 94\text{--}96^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.80–1.82 (т, 6H, 3  $\text{CH}_2$ ,  $J$  2.9 Гц), 2.10–2.15 (м, 9H, 3  $\text{CH} + 3\text{CH}_2$ ), 2.45 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.07–7.10 (м, 1H,

Ar), 7.33–7.36 (д, 1H, Ar), 7.47–7.48 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.6, 28.1, 36.2, 36.6, 40.36, 109.8, 119.7, 125.5, 133.8, 141.4, 148.8, 173.3. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [50].

**2-(1-Этилциклогексан-1-ил)бензо[d]оксазол 3j.** Выделено 40 мг (выход 70%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.67 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.5 Гц), 0.74–0.84 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23–1.61 (м, 6H, 3  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (к, 2H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.5 Гц), 2.31–2.39 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.21–7.25 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.1, 36.2, 36.6, 40.4, 37.7, 41.8, 110.5, 119.8, 124.0, 124.4, 141.4, 150.6, 173.1. ESI-MS ( $m/z$ ): 230.1539 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}^+$ : 230.1539.

**2-(трет-Бутил)-нафто[1,2-d]оксазол 3k.** Выделено 50 мг (выход 89%), маслообразный продукт желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.57 (с, 9H, 3  $\text{CH}_3$ ), 7.48–7.54 (м, 1H, Ar), 7.63–7.67 (м, 2H, Ar), 7.75 (д, 1H, Ar,  $J$  8.9 Гц), 7.95 (д, 1H, Ar,  $J$  8.2 Гц), 8.52 (д, 1H, Ar,  $J$  8.3 Гц).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.9, 34.5, 110.9, 122.3, 125.1, 125.2, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.7. ESI-MS ( $m/z$ ): 226.1222 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^+$ : 226.1226.

**2-(трет-Пентил)-нафто[1,2-d]оксазол 3l.** Выделено 50 мг (выход 84%), маслообразный продукт желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.87 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц), 1.53 (с, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (к, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.48–7.53 (м, 1H, Ar), 7.60–7.67 (м, 2H, Ar), 7.72–7.76 (м, 1H, Ar), 7.95 (д, 1H, Ar,  $J$  8.3 Гц), 8.52 (д, 1H, Ar,  $J$  8.3 Гц).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 9.4, 26.3, 34.8, 38.2, 111.0, 122.4, 125.08, 125.13, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.1. ESI-MS ( $m/z$ ): 240.1385 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}^+$ : 240.1383.

**2-(2-Метилгексан-2-ил)-нафто[1,2-d]оксазол 3m.** Выделено 58 мг (выход 86%), маслообразный продукт желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.86 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.9 Гц), 1.20–1.33 (м, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.55 (с, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.83–1.88 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.49–7.54 (м, 1H, Ar), 7.61–7.68 (м, 2H, Ar), 7.73–7.76 (м, 1H, Ar), 7.95 (д, 1H, Ar,  $J$  8.3 Гц), 8.53 (д, 1H, Ar,  $J$  8.2 Гц).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1, 23.5, 26.7, 27.2, 37.9, 42.0, 111.0, 122.4, 125.07, 125.10, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.3. ESI-MS ( $m/z$ ): 268.1698 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}^+$ : 268.1696.

**2-(Адамантан-1-ил)-нафто[1,2-d]оксазол 3n.** Выделено 69 мг (выход 91%), белые кристаллы,  $T_{\text{пл.}} = 147\text{--}149^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.85 (т, 6H, 3  $\text{CH}_2$ ,  $J$  3.2 Гц), 2.14–2.18 (м, 3H, 3  $\text{CH}$ ), 2.24 (д, 6H, 3  $\text{CH}_2$ ,  $J$  3.1 Гц), 7.48–7.53 (м, 1H, Ar), 7.60–



7.67 (м, 2H, Ar), 7.74 (д, 1H, Ar,  $J$  8.7 Гц), 7.93–7.96 (м, 1H, Ar), 8.50–8.54 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.2, 36.4, 36.7, 40.6, 110.9, 122.3, 125.05, 125.13, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.3. ESI-MS ( $m/z$ ): 304.1697 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}^+$ : 304.1696.

*2-(трет-Бутил)-нафто[2,1-d]оксазол 3o*. Выделено 47 мг (выход 83%), маслообразный продукт желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.58 (с, 9H, 3  $\text{CH}_3$ ), 7.48–7.53 (м, 1H, Ar), 7.58–7.64 (м, 1H, Ar), 7.73–7.82 (м, 2H, Ar), 7.94–7.97 (м, 1H, Ar), 8.21–8.24 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.9, 34.5, 118.7, 120.2, 120.5, 124.8, 125.4, 126.7, 128.7, 131.5, 137.6, 146.5, 172.9. ESI-MS ( $m/z$ ): 226.1226 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^+$ : 226.1226.

*2-(2-Метилгексан-2-ил)-нафто[2,1-d]оксазол 3p*. Выделено 54 мг (выход 80%), маслообразный продукт желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.85 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.0 Гц), 1.19–1.33 (м, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 1.55 (с, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 1.84–1.89 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.48–7.54 (м, 1H, Ar), 7.59–7.64 (м, 1H, Ar), 7.73–7.82 (м, 2H, Ar), 7.96 (д, 1H, Ar,  $J$  8.1 Гц), 8.21–8.24 (м, 1H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1, 23.2, 26.7, 27.2, 37.9, 42.1, 118.8, 120.3, 120.5, 124.8, 125.4, 126.7, 128.8, 131.5, 137.6, 146.5, 172.5. ESI-MS ( $m/z$ ): 268.1689 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}^+$ : 268.1696.

*2-(Адамантан-1-ил)-нафто[2,1-d]оксазол 3q*. Выделено 65 мг (выход 86%), желтые кристаллы,  $T_{\text{пл.}} = 115\text{--}117^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.85–1.87 (м, 6H, 3 $\text{CH}_2$ ), 2.15–2.18 (м, 3H, 3CH), 2.24–2.25 (м, 6H, 3 $\text{CH}_2$ ), 7.47–7.53 (м, 1H, Ar), 7.58–7.63 (м, 1H, Ar), 7.72–7.83 (м, 2H, Ar), 7.95 (д, 1H, Ar,  $J$  8.2 Гц), 8.23 (д, 1H, Ar,  $J$  8.2 Гц).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.2, 36.4, 36.7, 40.6, 118.8, 120.2, 120.5, 124.8, 125.3, 126.7, 128.7, 131.5, 137.6, 148.2, 172.5. ESI-MS ( $m/z$ ): 304.1699 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}^+$ : 304.1696.

*2-(трет-Бутил)-4,5-дифенилоксазол 3r*. Выделено 35 мг (выход 51%), бесцветный маслообразный продукт.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.48 (с, 9H, 3 $\text{CH}_3$ ), 7.27–7.40 (м, 6H, Ar), 7.57–7.60 (м, 2H, Ar), 7.64–7.67 (м, 2H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.7, 33.7, 126.3, 127.9, 128.06, 128.11, 128.50, 128.53, 129.3, 132.8, 134.8, 144.6, 169.8. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [51].

*2-(трет-Пентил)-4,5-дифенилоксазол 3s*. Выделено 36 мг (выход 49%), маслообразный продукт желтого цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.91 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.5 Гц), 1.45 (с, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 1.81 (к, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.5 Гц), 7.30–7.38 (м, 6H, Ar), 7.57–7.60 (м, 2H, Ar), 7.65–7.68 (м, 2H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 9.4, 26.1, 34.8, 37.6, 126.4, 128.0,

128.25, 128.28, 128.67, 128.71, 129.6, 133.1, 135.0, 144.8, 169.3. ESI-MS ( $m/z$ ): 292.1697 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}^+$ : 292.1696.

*2-(Адамантан-1-ил)-4,5-дифенилоксазол 3t*. Выделено 50 мг (выход 56%), белые кристаллы,  $T_{\text{пл.}} = 176\text{--}178^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.81 (с, 6H, 3  $\text{CH}_2$ ), 2.12–2.15 (м, 9H, 3  $\text{CH}$ , 3  $\text{CH}_2$ ), 7.28–7.39 (м, 6H, Ar), 7.54–7.66 (м, 4H, Ar).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.2, 35.8, 36.7, 40.6, 126.4, 128.0, 128.2, 128.3, 128.65, 128.70, 129.6, 133.1, 135.0, 144.5, 169.7. ESI-MS ( $m/z$ ): 356.2008 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ . Вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}^+$ : 356.2009.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан эффективный метод C(2)H-алкилирования (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и алкилбромидами в условиях фотоиндуцируемого катализа системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$  в *N,N*-диметилацетамиде при активации видимым светом (460 нм). Показана высокая эффективность тетрабутиламмониевых солей в качестве промоторов каталитических систем на основе комплексов палладия с фосфиновыми лигандами в условиях фотоактивации.

## СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность академику Российской академии наук В.П. Ананикову за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания. Также авторы благодарят ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ(НПИ) и ЦКП ИОХ РАН за проведение аналитических экспериментов.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20085).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H.-Z., Zhao Z.-L., Zhou C.-H. // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 144. P. 444–492. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.12.044>

2. *Ankita P., Sharad W., Faizana F., Chitwan C.* // *World J. Pharm. Sci.* 2018. V. 6. № 10. P. 17–24. <https://www.wjpsonline.com/index.php/wjps/article/view/benzoxazoles-mini-review>
3. *Thakur A., Verma M., Bharti R., Sharma R.* // *Tetrahedron.* 2022. V. 119. P. 132813. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132813>
4. *Basak S., Dutta S., Maiti D.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 41. P. 10533–10557. <https://doi.org/10.1002/chem.202100475>
5. *Evano G., Theunissen C.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. № 23. P. 7558–7598. <https://doi.org/10.1002/anie.201806631>
6. *Ankade S.B., Shabade A.B., Soni V., Punji B.* // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 6. P. 3268–3292. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05580>
7. *Chen S., Ranjan P., Voskressensky L.G., Van der Eycken E.V., Sharma U.K.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 21. P. 4970. <https://doi.org/10.3390/molecules25214970>
8. *Bera A., Kabadwal L.M., Bera S., Banerjee D.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 1. P. 10–28. <https://doi.org/10.1039/D1CC05899A>
9. *Dong Z., Ren Z., Thompson S.J., Xu Y., Dong G.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 9333–9403. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00574>
10. *Gandeepan P., Müller T., Zell D., Cera G., Warratz S., Ackermann L.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 4. P. 2192–2452. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00507>
11. *Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Pasyukov D.V., Chesnokov V.V., Soliev S.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.* // *Org. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 11. P. 2515–2524. <https://doi.org/10.1039/D1QO00309G>
12. *Chernyshev V.M., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 2. P. 1180–1200. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>
13. *Hansen T., Sun X., Dalla Tiezza M., van Zeist W.-J., Poater J., Hamlin T.A., Bickelhaupt F.M.* // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 26. e202103953. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.202103953>
14. *Yao T., Hirano K., Satoh T., Miura M.* // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 41. P. 12307–12311. <https://doi.org/10.1002/chem.201001631>
15. *Wu X., See J.W.T., Xu K., Hirao H., Roger J., Hierso J.-C., Zhou J.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 49. P. 13573–13577. <https://doi.org/10.1002/anie.201408355>
16. *Wu X., Lei C., Yue G., Zhou J.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. № 33. P. 9601–9605. <https://doi.org/10.1002/anie.201504735>
17. *Vechorkin O., Proust V., Hu X.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49. № 17. P. 3061–3064. <https://doi.org/10.1002/anie.200907040>
18. *Ackermann L., Punji B., Song W.* // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. № 18. P. 3325–3329. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100487>
19. *Patel U.N., Pandey D.K., Gonnade R.G., Punji B.* // *Organometallics.* 2016. V. 35. № 11. P. 1785–1793. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00201>
20. *Mandapati P., Braun J.D., Sidhu B.K., Wilson G., Herbert D.E.* // *Organometallics.* 2020. V. 39. № 10. P. 1989–1997. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00161>
21. *Ren P., Salihu I., Scopelliti R., Hu X.* // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 7. P. 1748–1751. <https://doi.org/10.1021/ol300348w>
22. *Li W., Varenikov A., Gandelman M.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020. № 21. P. 3138–3141. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901929>
23. *Su X.-L., Ye L., Chen J.-J., Liu X.-D., Jiang S.-P., Wang F.-L., Liu L., Yang C.-J., Chang X. Y., Li Z.-L., Gu Q.-S., Liu X.-Y.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. V. 60. № 1. P. 380–384. <https://doi.org/10.1002/anie.202009527>
24. *Kancherla R., Muralirajan K., Sagadevan A., Rueping M.* // *Trends Chem.* 2019. V. 1. № 5. P. 510–523. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.012>
25. *Cheng W.-M., Shang R.* // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 16. P. 9170–9196. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01979>
26. *Liu Z., Chen X.-Y.* // *Chem.* 2020. V. 6. № 6. P. 1219–1221. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.05.015>
27. *Cheung K.P.S., Sarkar S., Gevorgyan V.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 2. P. 1543–1625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00403>
28. *Jardim G.A.M., Dantas J.A., Barboza A.A., Paixão M.W., Ferreira M.A.B.* // *Synthesis.* 2022. V. 54. № 21. P. 4629–4645. <https://doi.org/10.1055/a-1898-1816>
29. *Zhou W.J., Cao G.M., Shen G., Zhu X.Y., Gui Y.Y., Ye J.H., Sun L., Liao L.L., Li J., Yu D.G.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. № 49. P. 1568–15687. <https://doi.org/10.1002/anie.201704513>
30. *Wang G.-Z., Shang R., Fu Y.* // *Synthesis.* 2018. V. 50. № 15. P. 2908–2914. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1592000>
31. *Lee G.S., Kim D., Hong S.H.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 991. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21270-9>
32. *Muralirajan K., Kancherla R., Gimnkhan A., Rueping M.* // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 17. P. 6905–6910. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c02467>
33. *Crabtree R.H.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 1. P. 127–150. <https://doi.org/10.1021/cr5004375>
34. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P.* // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2021. V. 31. P. 100502. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>
35. *Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Eremin D.B., Denisova E.A., Ananikov V.P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 437. P. 213860. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213860>
36. *Polynski M.V., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 5. P. 3991–4005. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00207>
37. *Ott L.S., Finke R.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 9. P. 1075–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.016>

38. Eremin D.B., Denisova E.A., Yu. Kostyukovich A., Martens J., Berden G., Oomens J., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Chem. – Eur. J.* 2019. V. 25. № 72. P. 16564–16572.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201903221>
39. Shepelenko K.E., Soliev S.B., Galushko A.S., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 6. P. 1511–1527.  
<https://doi.org/10.1039/D0QI01411G>
40. Kim D., Lee G.S., Kim D., Hong S.H. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 5266.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-19038-8>
41. Li C., Chen B., Ma X., Mo X., Zhang G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. V. 60. № 4. P. 2130–2134.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202009323>
42. Zhou W.-J., Cao G.-M., Zhang Z.-P., Yu D.-G. // *Chem. Lett.* 2019. V. 48. № 3. P. 181–191.  
<https://doi.org/10.1246/cl.190006>
43. Chuentragool P., Kurandina D., Gevorgyan V. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. № 34. P. 11586–11598.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201813523>
44. Ozawa F., Kubo A., Hayashi T. // *Chem. Lett.* 1992. V. 21. № 11. P. 2177–2180.  
<https://doi.org/10.1246/cl.1992.2177>
45. Grushin V.V., Alper H. // *Organometallics.* 1993. V. 12. № 5. P. 1890–1901.  
<https://doi.org/10.1021/om00029a052>
46. Fors B.P., Krattiger P., Strieter E., Buchwald S.L. // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 16. P. 3505–3508.  
<https://doi.org/10.1021/ol801285g>
47. Amatore C., El Kaïm L., Grimaud L., Jutand A., Meignié A., Romanov G. // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. V. 2014. № 22. P. 4709–4713.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201402519>
48. Zhao W.-M., Chen X.-L., Yuan J.-W., Qu L.-B., Duan L.-K., Zhao Y.-F. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 16. P. 2018–2020.  
<https://doi.org/10.1039/C3CC48069K>
49. Gieshoff T., Kehl A., Schollmeyer D., Moeller K.D., Waldvogel S.R. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 20. P. 2974–2977.  
<https://doi.org/10.1039/C7CC00927E>
50. Koeller J., Gandeepan P., Ackermann L. // *Synthesis.* 2019. V. 51. № 5. P. 1284–1292.  
<https://doi.org/10.1055/s-0037-1611633>
51. Zhao M.-N., Ning G.-W., Yang D.-S., Fan M.-J., Zhang S., Gao P., Zhao L.-F. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. № 3. P. 2957–2964.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02843>

## C(2)H-ALKYLATION OF (BENZ)OXAZOLES WITH TERTIARY ALKYL CHLORIDES AND BROMIDES UNDER PHOTOINDUCED PALLADIUM CATALYSIS

I. V. Lavrentev<sup>a</sup>, A. V. Astakhov<sup>a</sup>, K. E. Shepelenko<sup>a</sup>, and V. M. Chernyshev<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428 Novocherkassk, Russian Federation

\*E-mail: chern13@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS V.P. Ananikov 15.12.2022

A method for selective C(2)H alkylation of (benz)oxazoles with tertiary alkyl chlorides and alkyl bromides under photoinduced by visible light (460 nm) catalysis with Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/[Bu<sub>4</sub>N]I system in *N,N*-dimethylacetamide has been developed. Tetraalkylammonium salt has a significant promoting effect on the reaction which seems to be based on the stabilization of nanosized palladium species in the catalytic system.

**Keywords:** light-induced transition-metal catalysis, palladium, CH-alkylation, (benz)oxazoles, tertiary alkyl chlorides